Beiträge

zur

Kenntnis des Aethylendiamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

Einer Hohen

Philosophischen Fakultät der Universität zu Basel

von

Eduard Herzfeld,

Apotheker.

Berlin.

1896.

Referent:

Herr Prof. Dr. Nietzki.

Seinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0092

Vorliegende Arbeit handelt im ersten Teile von der Aufklärung der Constitution des basischen Körpers $C_6H_{10}N_4S$, welchen Jaffé[1]) aus Aethylendiamin und Thiophosgen erhalten hatte. Jaffé liess 16 gr in wenig Chloroform gelöstes Thiophosgen unter Eiskühlung einwirken auf 10 gr wasserfreies Aethylendiamin[2]), welches er mit 200 gr. Chloroform verdünnt hatte.

Es entstand dabei nach der Gleichung $2CSCl_2 + 2C_2H_4(NH_2)_2 = C_6H_{10}N_4S + 4HCl$ ein schwefelhaltiger Körper mit basischen Eigenschaften von der Zusammensetzung $C_6H_{10}N_4S$ neben schwefelwasserstoffsaurem und salzsaurem Aethylendiamin.

Jaffe hat in seiner Arbeit Versuche angestellt, die Constitution der fraglichen schwefelhaltigen Base aufzuklären, nachdem er durch genaue Analysen und Molecular-Gewichtsbestimmungen die Formel $C_6H_{10}N_4S$ ausser Frage gestellt hatte.

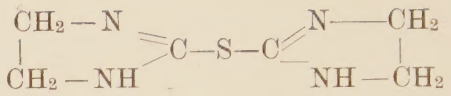
In seinen Untersuchungen nach dieser Richtung hin ist Jaffé zu einem unzweideutigem Resultate nicht gelangt.

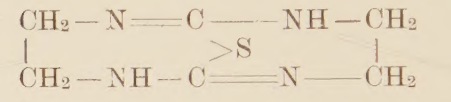
Derselbe stellte in seiner Arbeit für die Verbindung drei mögliche Structurformeln auf.

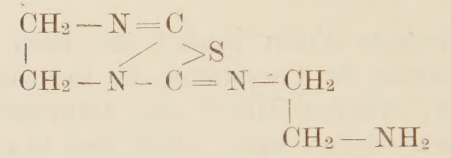
---

[1]) Inaugural-Dissertation, Basel 1894.

[2]) Auch wasserhaltiges Aethylendiamin führte nach Jaffé zu denselben Reactionen.

I. 

II. 

III. 

Von diesen Formeln giebt er der sub I. den Vorzug, ohne indessen einwandsfreie Beweise dafür zu erbringen.

Die Formel II. führen M. Jaffé und B. Kühn in den Berichten[1]) als die nach ihrer Meinung richtige an und verwerfen die von Jaffé in seiner Dissertation aufgestellte erste Formel. Da jedoch die Formel II. von Jaffé und Kühn noch mehrerer experimenteller Beweise bedurfte, so habe ich auf Anregung des Herrn Dr. B. Kühn die Versuche von neuem aufgenommen, um zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen.

Das Resultat meiner Untersuchungen, welche sich in Anbetracht der geringen Mengen, mit denen ich wegen des kostspieligen Aethylendiamins zu arbeiten genötigt war, recht langwierig gestalteten, fasse ich kurz vorweg dahin zusammen, dass in der That die von Jaffé aufgestellte Formel I. die richtige und die von Jaffé und Kühn in den Berichten vertretene Formel II. zu verwerfen ist.

---

[1]) Ber. d. Chem. Ges. XXVII. Seite 1663.

Jaffé erhielt aus 10 gr. Aethylendiamin nach persönlichen Mitteilungen des Herrn Dr. Kühn immer nur 1 gr. höchstens 1,5 gr. der schwefelhaltigen Base in reinem Zustande.

Da man nach der von Jaffé aufgestellten Reactionsgleichung circa 4—5 gr. der Base erwarten musste, so suchte ich vor allen Dingen durch mannigfache Abänderung der Versuchsbedingungen bessere Ausbeuten zu erzielen.

Ferner richtete ich mein Augenmerk auf noch etwa bisher nicht beobachtete Nebenproducte. Als ein solches habe ich in der That den Harnstoff

$$S = C < \begin{matrix} NH - CH_2 \\ | \\ NH - CH_2 \end{matrix}$$

beobachtet.

Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin.

10 gr wasserfreies Aethylendiamin[1]) und 16 gr Thiophosgen wurden in der von Jaffé beschriebenen

---

[1]) Wegen des teuren Preises des käuflichen Aethylendiamins versuchte ich, dasselbe selbst darzustellen. Da eine genaue Beschreibung in der Litteratur fehlt, so gebe ich im Folgenden meine Versuche wieder.

Ungefähr 1 kg bei 0° C gesättigten alkoholischen Ammoniaks werden in einer Stöpselflasche mit 100 gr Aethylenbromid beschickt und dieses Gemisch einige Tage sich selbst überlassen.

Im Gefäss herrschte starker Druck. Nach drei Tagen ergab eine Probe des Gemisches, auf dem Wasserbade verdampft, ein negatives Resultat, da der Rückstand der Anforderung der Klarlöslichkeit in Wasser nicht entsprach. Nach weiteren zwei Tagen wurde die Operation wiederholt und die

Weise derart zusammengebracht, dass man das mit 100 gr Chloroform verdünnte Thiophosgen aus einem

---

Klarlöslichkeit des Rückstandes constatirt, ein Beweis, dass alles Aethylenbromid in Reaction getreten war.

Durch Verdampfen der gesammten Flüssigkeitsmenge gewann ich ungefähr 30 gr eines gelbweissen Salzes, welches, in wenig Wasser gelöst, aus einem mit Kalistückchen beschickten Siedekölbchen der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Die ersten nach Ammoniak riechenden Anteile wurden besonders aufgefangen. Der Rest war vollkommen ammoniakfrei und enthielt die reine Base.

Der Vorlauf wurde nun mittelst Rückflusskühlung erhitzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war.

Bei der fractionirten Destillation machte sich infolge von KBr-Abscheidung häufiges Stossen bemerkbar. Man thut gut, dem Siedekolben bei dieser Operation keinen Widerstand entgegenzusetzen, d. h. ihn nicht festzuklemmen, sondern ihn nur mit einem mit Asbest umwickelten Thondreieck zu unterstützen.

Die von Ammoniak befreite Flüssigkeit konnte nun als gleichwertig mit der übrigen vereinigt werden. Bemerken möchte ich noch, dass beim Abtreiben des Ammoniaks im Luftkühlrohr sich ein Krystallbeschlag ansetzte, der aus Brom-ammonium bestand.

Wegen der zeitraubenden Mühe der Darstellung nahm ich später zu meinen Versuchen käufliches Aethylendiamin.

Zur Entwässerung des gewonnenen Aethylendiamin-hydrates wurden 20 gr in einem Siedekölbchen mit kleinen Stücken metallischen Natriums versetzt. Hierbei trat heftige Reaction ein.

Um eventuelle Entzündung zu vermeiden, wurde mit Eiswasser unterkühlt.

Bei dieser Operation schmolz das Natrium.

Bei 116,5° C destillirte das wasserfreie Aethylendiamin constant über.

Um die chemisch gebundene Wassermenge zu entfernen, habe ich 6,5 gr metallisches Natrium gebraucht.

Tropftrichter in ein darunter befindliches, gleichfalls mit 100 gr Chloroform verdünntes Aethylendiamin tröpfeln liess.

Jeder Tropfen der Thiophosgenlösung rief infolge der Heftigkeit der Reaction starkes Zischen hervor, wobei gleichzeitig starke Erwärmung eintrat.

Aus diesem Grunde wurde das verdünnte Aethylendiamin bei dieser Operation stark gekühlt.

Nach dem tropfenweise bewerkstelligten Hinzufügen des ersten Viertels der Thiophosgenlösung schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein rötlich gelbes Oel ab, welches mit dem Verbrauch der Hälfte der Thiophosgenlösung in butterartige Consistenz überging, um sich gegen das Ende der Lösung in feste, körnige Portionen zusammenzuballen.

Sowohl das Zischen, wie die Erwärmung liess nach Zusatz der Hälfte der Thiophosgenlösung nach und hörte schliesslich ganz auf.

Der gelbe, körnige Niederschlag wurde nun abfiltrirt und mit Chloroform und Alkohol gut gewaschen.

Nach dem Trocknen betrug die Rohausbeute[1]) 20 gr, also das Doppelte des angewandten Aethylendiamins.

Das Chloroformfiltrat, welches rötlich gefärbt war, liess sich in der Kälte verdunsten. (Weitere Bemerkungen darüber siehe Seite 32.)

Die getrocknete Rohausbeute (20 gr) wurde mit wenig kaltem Wasser (40 gr) macerirt. Das Ungelöste wurde abfiltrirt und getrocknet.

Die filtrirte Lauge, welche nach den bisherigen Erfahrungen nur salzsaures Aethylendiamin enthalten

---

[1] Jaffé hat keine Rohausbeute angegeben.

sollte, wurde zunächst auf den Gehalt etwa noch vorhandener schwefelhaltiger Base untersucht.

Zu desem Zwecke wurde die Lauge auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt. Dabei ging salzsaures Aethylendiamin in Lösung, während in der That etwas zurückblieb, was sich als salzsaures Salz der gesuchten Base erwies. Es wurden 0,25 gr reine Base daraus erhalten. Der getrocknete Rückstand wurde in heissem Wasser zu lösen versucht.

Hierbei blieb unlöslicher Schwefel zurück. Die filtrirte, heisse Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, worauf die gesuchte Blase krystallinisch ausfiel.

Die Ausbeute mit den vorhergefundenen 0,25 gr betrug zusammen 3,2 gr Base vom Schmelzpunkt 218—20° C.

Das salzsaure Salz der schwefelhaltigen Base bildet mit Chlorammonium eine lösliche Doppelverbindung, aus deren Lösung man die Base nicht durch Ammoniak, sondern nur durch heisse Natronlauge fällen kann. Deshalb darf man beim Ausziehen des Rohproductes mit Wasser gar keine oder nur minimale Mengen (höchstens 10 Tropfen) Salzsäure hinzufügen, was ich leider des Öfteren wegen der Unkenntniss des Doppelsalzes ausser Acht gelassen habe. Wenn man nach übermässigem Säurezusatz die Base mit Ammoniak fällen will, so bildet sich Chlorammonium, welches die isolirte Base in Lösung hält.

Dann ist man gezwungen, zur Fällung mit Natronlauge zu erhitzen, wobei die Base, welche den Schwefel sehr labil gebunden enthält, sich leicht zersetzen kann,

Meine Versuche zur Erzielung grösserer Ausbeuten habe ich noch mannigfach variirt, teils durch Vergrösserung oder Verkleinerung der Verdünnungsmittel, teils durch kürzere oder längere Dauer der Reaction, teils auch durch Abänderung der Temperaturen. Einige von diesen Versuchen beschreibe ich noch in Nachfolgendem, schicke aber gleich voraus, dass es mir nicht gelang, noch grössere Ausbeuten zu erzielen.

Ich wandte nach wiederholter Darstellung diesmal zur Verdünnung des Aethylendiamins nur 50 gr Chloroform an, während beim Thiophosgen die frühere Verdünnung blieb.

Hierbei betrug die Rohausbeute 26 gr, entsprach also genau dem Product der Gewichte von Aethylendiamin und Thiophosgen.

Mit Wasser gekocht, blieb nur wenig Schwefel zurück und alles löste sich zu einer dunkelroten Flüssigkeit auf:

Tropfenweises Hinzufügen von Salzsäure verursachte Schwefelwasserstoffentwicklung neben Schwefelabscheidung.

Das Filtrat war hellgelb. Beim Erkalten fiel salzsaures Salz der Base aus. Dasselbe lieferte 2,6 gr reine Base, schöne Krystalle von blättriger Structur, Schmelzpunkt 218—220° C.

Die vom salzsauren Salz der Base abfiltrirte Lauge wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme ausgezogen.

Das Ungelöste war salzsaures Aethylendiamin.

Aus dem alkoholischen Filtrat fiel beim Stehenlassen ein Körper aus, der umkrystallisirt schon bei 195° C schmolz, sich auch durch nachfolgende Analysen nicht

als die gesuchte Base, sondern als einfacher Aethylenthioharnstoff erwies, der schon von Hofmann[1]) dargestellt worden war.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. C und H Bestimmung.

0,1648 gr Substanz lieferten 0,2104 gr Kohlensäure und 0,0935 gr Wasser.

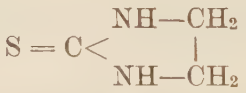
Gefunden;	Berechnet:
C = 34,81 %	C = 35,2 %
H = 6,29 %	H = 5,8 %

II. C und H Bestimmung

0,2311 gr Substanz lieferten 0.2899 gr Kohlensäure und 0,1189 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
C = 34,22 %	C = 35,2 %
H = 5,71 %	H = 5,8 %

für



Beim nächstfolgenden Versuch wurde die Rohausbeute (20 gr) mit heissem Alkohol extrahirt. Das Filtrat wurde eingedampft, wobei 2 gr einer weissen Substanz zurückblieben. Mit wenig Wasser und 5 Tropfen Salzsäure versetzt, löste sich der Körper unter Schwefelabscheidung. Der Schwefel wurde abfiltrirt.

Nach einiger Zeit zeigten sich Krystalle, welche chlorfrei waren, jedoch Schwefel enthielten. Schmelzpunkte 195° C.

---

[1]) Chem. Ber. 5. 241.

Elementaranalyse:

C und H Bestimmung.

0,2085 gr Substanz lieferten 0,2737 gr Kohlensäure und 0,1114 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $CS(NHCH_2)_2$
C = 35,8%	C = 35,2%
H = 5,9%	H = 5,8%

$$S=C<\begin{matrix}NH-CH_2\\ |\\ NH-CH_2\end{matrix}$$

Von den 20 gr Rohausbeute blieben 18 gr zurück, da 2 gr in den Alkohol gegangen waren.

Dieser Rückstad wurde mit kaltem Wasser behandelt und darauf filtrirt.. Das Filtrat enthielt zum grössten Teile salzsaures Aethylendiamin. Der ungelöste Rückstand wurde in heissem Wasser gelöst. Die Lösung wurde zur Abscheidung der Base mit Ammoniak versetzt, wobei ein Körper ausfiel, der nicht den Schmelzpunkt 218 – 220° C zeigte, sondern schon bei 195° C schmolz.

S-Bestimmung.

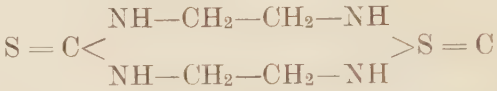
0,1863 gr Substanz lieferten 0,396 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für: $CS(NHCH_2)_2$
S = 29,18%	S = 31,37%

Als bisher nicht bekanntes Nebenproduct bei dieser Reation habe ich also festgestellt die Bildung von Aethylen-Thioharnstoff.

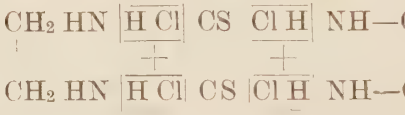
$$S=C<\begin{matrix}NH-CH_2\\ |\\ NH-CH_2\end{matrix}$$

Jedoch bleibt es bisher dahin gestellt, ob dieser Harnstoff nicht etwa die doppelte Formel besitzt:

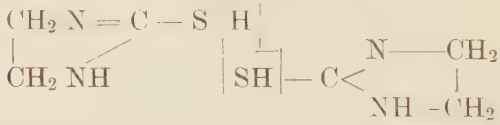


oder:

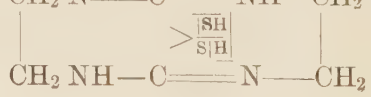
welcher sich sehr leicht aus Thiophosgen und Aethylendiamin gebildet haben könnte, nach folgender Gleichung:

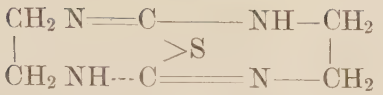


Die Entscheidung dieser Frage halte ich für äusserst wichtig für die Ermittlung der Constitution der schwefelhaltigen Base; denn die erste von Jaffé aufgestellte Formel hat die Bildung des einfachen Harnstoffes zur Grundlage, indem sich aus zwei Molekülen des einfachen Harnstoffes aus seiner tautomeren Form H_2S abgespalten hat. nach folgendem Schema;



während ein Körper von der zweiten von Jaffé und Kühn aufgestellten Formel sich nur aus der tautomeren Form des doppelten Aethylen-Thioharnstoffes bilden kann.





Zu diesem Zwecke stellte ich mir den im vorigen Versuch erhaltenen Aethylenthioharnstoff durch zweimaliges Umkrystallisiren absolut rein dar und machte hiervon zur Bestimmung der Moleculargrösse dieses Körpers eine

„Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult-schen Gefriermethode,"

in Eisessiglösung.

Es wurden 0,120 gr Substanz in Eisessig 19,00 gr gelöst.

Dies entspricht auf 100 Teile Eisessig — 0,631 gr Substanz.

Beobachtete Depressionen:

I. 0,24 II. 0,24 III 0,24

Moleculargewicht

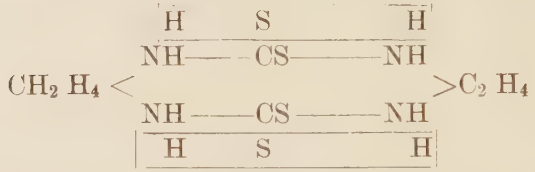
Gefunden:	Theorie:
101,3	102

Diese Bestimmung deutet also auf die einfache Formel hin.

Die bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin entstehenden Producte sind also neben der schwefelhaltigen Base, salzsaures Aethylendiamin, Schwefel, Aethylensenföl (von diesem werde ich unten S. 32 sprechen) und in vorwiegend grösster Menge Aethylenthioharnstoff.

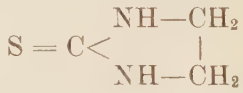
Die Entstehung dieses einfachen Thioharnstoffes diente mir für die weiteren Untersuchungen als wichtige Grundlage.

Ich hielt es nun für wichtig, zu untersuchen, ob der doppelte Harnstoff vielleicht auf andere Weise gewonnen werden konnte z. B. bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylendiamin, was sich nach folgendem Schema vollziehen müsste:



Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylendiamin.

Über die Einwirkung genannter Agentien hat bereits Hofmann berichtet[1]). Er fand, dass man beim Zusammenfügen von Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung zunächst das Additionsproduct von einem Molekül Schwefelkohlenstoff auf ein Molekül Aethylendiamin erhält, welches beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von einem Molekül Schwefelwasserstoff in Aethylensulfoharnstoff



zerfällt.

Da zu damaliger Zeit die Raoult'sche Molekulargewichtsbestimmungsmethode noch unbekannt war, so konnte man ebensogut die Bildung des doppelten Harnstoffes vermuten, welcher ja dieselben Procentzahlen, wie der einfache Thioharnstoff besitzt.

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 5 Seite 241.

Ich wiederholte daher die Hofmann'sche Darstellung und krystallisirte das erhaltene Product aus Wasser um. Im Schmelzröhrchen bräunte sich der Körper b. 180° C und schmolz wie Hofmann angiebt, bei 194° C.

Die Schwefelbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2081 gr Substanz lieferten 0,4787 gr $BaSO_4$

Gefunden:	berechnet für: $CS(NHCH_2)_2$
S = 31,10 %	S = 31,37 %

Wie auch zu erwarten war, ergab die Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers, die ich zweimal ausführte, das Resultat, dass der Harnstoff in seiner einfachen Formel vorlag.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Es wurden 0,0838 gr Substanz gelöst in 15,00 gr Eisessig.

Beobachtete Depressionen:

I 0,21 II 0,21 III 0,21.

Molekulargewicht:

Gefunden:	Theorie:
103,7	102

Entschweflungsversuche der Base $C_6H_{10}N_4S$.

Die Leichtigkeit, mit der sich der Schwefel aus der genannten Base abspalten lässt, lud ein zu weiteren experimentellen Versuchen zur Aufklärung der Constitution.

Schon Jaffé hatte durch Brom die Base entschwefelt und hatte dabei das bromwasserstoffsaure Salz einer

schwefelfreien Base erhalten, welchem er die Formel $C_6H_{10}N_4HBr$ gab. Die Formel leitete er aus einer Bromanalyse der Verbindung ab; eine Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmung konnte er wegen Mangel an Material nicht ausführen. Auch hatte Jaffé die fragliche Verbindung $C_6H_{10}N_4.HBr$ nur einmal in Krystallen erhalten können, die übrigen Male erhielt er syrupartige Öle, die zur Analyse nicht geeignet waren. Ich nahm daher die Entschwefelungsversuche wieder auf und habe verschiedene Oxydationsmittel auf die geschwefelte Base einwirken lassen.

Die Versuche, welche zum Teil recht schwierig waren, beschreibe ich in Nachfolgendem.

Einwirkung von Silbernitrat auf die Base

40 ccm einer 5% Silbernitratlösung wurden mit 1 gr salpetersaurem Salz der Base, welches in circa 50 ccm Wasser unter Zusatz von 10 Tropfen Salpetersäure (1,4) gelöst war, auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat Schwäzung durch Schwefelsilber ein.

Nach einstündigem Erhitzen wurde von dem gebildeten Schwefelsilber abfiltrirt und von neuem erhitzt, bis das von neuem ausfallende Schwefelsilber sich nicht mehr zu vermehren schien. Hierauf wurde wieder abfiltrirt und von neuem erhitzt.

Es trat nun eine Schwärzung nicht mehr ein.

Das überschüssige noch gelöste Silbernitrat wurde durch Salzsäure entfernt und das Filtrat eingedampft. Es blieb ein grauweisser, amorpher Rückstand, den ich in heissem Wasser löste und mit Ammoniak versetzte.

Dabei fiel unerwarteter Weise die schwefelhaltige Base aus, allerdings weit weniger als die angewandte Menge.

Andere Producte konnte ich nicht fassen.

Bei einem zweiten Versuch fand ich, dass die Base mit Silbernitrat ein Doppelsalz bildet, von der Formel:

$$(C_6H_{10}N_4S.\,HNO_3).\,2\,AgNO_3$$

Dasselbe entsteht. wenn man einer kalten, neutralen Lösung der salpetersauren Base in wenig Wasser eine 10procentige Silbernitratlösung hinzufügt.

Es entsteht sofort ein gelatinöser Brei derart, dass man das betreffende Becherglas umkehren kann, ohne dass etwas herausfliesst.

In dieser Doppelverbindung hat die schwefelhaltige Base merkwürdigerweise grosse Beständigkeit betreffs ihres Schwefelatoms.

Man kann die Doppelverbindung in salpetersäurehaltigem Wasser in der Hitze lösen und erhält beim Erkalten Krystalle der Silberverbindung, deren Analyse annähernd auf die Formel

$$(C_6H_{10}N_4S.\,HNO_3).\,2\,AgNO_3$$

stimmt.

Silberbestimmung:

0,266 gr Substanz lieferten 0,139 gr AgCl.

Gefunden:	berechnet:
38,9 % Ag	37,7 % Ag

Da die Entschwefelung mit Silbernitrat nicht zur gewünschten Base führte, so unterwarf ich die Verbindung der Einwirkung alkalischer Bleilösung.

Das hierzu notwendige Bleihydroxyd stellte ich durch Fällen von essigsaurer Bleilösung mit Natronlauge und vollständiges Auswaschen des Niederschlages mit destillirtem Wasser dar.

Entschweflungsversuch mit alkalischer Bleilösung.

0,5 gr Base in 200 gr Wasser gelöst, (die Base ist in Wasser sehr schwer und erst nach längerem Kochen völlig löslich) wurden mit alkalischer Bleilösung in einem Kolben mit Luftkühler erhitzt. Das hierbei entstandene Bleisulfid wurde mehrmals abfiltrirt. Das Filtrat wurde dann bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure übersättigt.

Darauf wurde nun, um das noch gelöste Bleichlorid zu entfernen, Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die Flüssigkeit mit dem zu Boden gesunkenen Bleisulfid wurde zwei Tage lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit bemerkte ich weisse Kryställchen (Nadeln) am Boden des Gefässes, welche den schwarzen Niederschlag durchsetzten.

Das Ganze wurde nun auf dem Wasserbade erwärmt und dadurch die Kryställchen, welche sich direct nicht isoliren liessen, in Lösung gebracht.

Der abfiltrirte schwarze Niederschlag erwies sich als Bleisulfid und Schwefel.

Die Krystalle konnten das salzsaure Salz der entschwefelten Base sein.

In der wässrigen Lösung entstand mit Platinchloridlösung sofort ein Niederschlag von mikrokrystallinischer Structur (Nadeln). Das Platinsalz beginnt bei 240° C. zu verkohlen, ohne geschmolzen zu sein. Dasselbe erwies sich als schwefelhaltig und war das Platinsalz des Aethylenthioharnstoffes, welches schon von Hofmann dargestellt worden ist, durch Hinzufügen von Platinchloridlösung zu einer wässrigen Lösung des Thioharnstoffes.

Aus den erwähnten Componenten stellte ich vergleichsweise das Platinsalz des Thioharnstoffes dar und fand völlige Übereinstimmung beim Erhitzen im Schmelzröhrchen mit obigem durch Einwirkung alkalischer Bleilösung erhaltenen Platinsalz.

Von Analysen nahm ich deshalb Abstand.

Einwirkung von Salpetersäure auf die Base.

1 gr Base übergoss ich mit 20 Tropfen Salpetersäure (1,4), wobei unter Entwicklung roter Dämpfe sehr heftige Reaction eintrat. Das Reactionsproduct war flüssig und konnte nach sehr langem Eindampfen auf dem Wasserbade, doch nur als zäher gelber Syrup erhalten werden. Auch ein längeres Aufbewahren im Exsiccator vermochte den Syrup nicht zum Erstarren zu bringen.

Mit wenig Wasser aufgenommen, trat auf Zusatz von absolutem Alkohol Trübung ein, welche sich bedeutend verstärkte, nachdem absoluter Aether hinzugesetzt worden war. Selbst beim Zusatz grösserer Mengen Aether fiel kein fester auch kein ölartiger Körper aus. Jetzt dampfte ich den Alkohol und Aether auf dem Wasserbade weg, erhitzte noch längere Zeit, um das Wasser zu entfernen und suchte aus dem zurückgebliebenen Syrup, der das salpetersaure resp. schwefelsaure Salz der gesuchten Base enthalten musste, durch Destillation mit einigen Stückchen Kali die vermeintliche Base zu gewinnen. Das Destillat reagirte stark alkalisch, erzeugte bei der Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes weisse Nebel, wie Ammoniak und erwies sich als Aethylendiamin.

Diese Flüssigkeit versetzte ich mit wenig Salzsäure und durch Zusatz von absolutem Alkohol fiel salzsaures Aethylendiamin in weissen Nadeln nieder, welches ich mit dem salzsauren Salz, aus reinem Aethylendiamin dargestellt, bezüglich des Verhaltens im Schmelzröhrchen verglich.

Beide Salze blieben bis 300° C. ungeschmolzen.

Zur weiteren Identificirung versetzte ich die beiden salzsauren Salze in wässriger Lösung mit einer wässrigen neutralen Natriumpikratlösung.

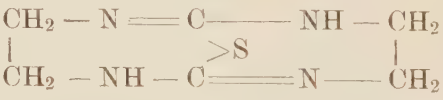
Dabei fiel in beiden Fällen ein Doppelsalz nieder, welches aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Beide Pikrate schmolzen gleichzeitig bei 229° C.

Die Identität mit Aethylendiamin war hiermit für die destillirte Base nachgewiesen.

Es kann also hieraus schon der Schluss gezogen werden, dass die schwefelhaltige Base bei Abgabe ihres Schwefels, sehr leicht sich in Aethylendiamin zurückverwandeln lässt.

Es ist dies der erste Fingerzeig für die Unwahrscheinlichkeit der von Jaffé und Kühn[1]) in den Berichten aufgestellten ringförmigen Formel:



Ein solcher Körper könnte, wenn er Schwefel abspaltet, nicht in Aethylendiamin übergehen, sondern

---

[1]) Ber. Chem. Ges. XXVII Heft 12.

müsste unter Eliminirung des Schwefels in ein neue Base mit sechsgliedrigem Doppelring sich verwandeln. Die

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf die Base führte zu denselben Resultaten.

Ich löste 1 gr Base in 10 ccm Wasser mit Hülfe einiger Tropfen Salpetersäure auf, erwärmte das Gemisch auf dem Wasserbade und fügte nach und nach weitere Mengen von Salpetersäure (1,4) hinzu.

Hierbei konnte man die allmähliche Oxydation förmlich verfolgen, indem man ganz deutlich das allmähliche Abspalten von Schwefelpartikelchen wahrnehmen konnte.

Nach dem Abfiltriren des Schwefels wurde bis zur Syrupconsistenz eingedampft.

Beim darauffolgenden Destilliren mit Kali wurde ebenso, wie bei der im vorigen Capitel mit concentrirter Salpetersäure beschriebenen Oxydation, Aethylendiamin erhalten, welches durch das Pikrat erkannt wurde.

Auffällig ist mir hierbei, dass der erhaltene Syrup nie erstarren wollte; denn, wenn er aus einem reinen Salz des Aethylendiamins bestanden hätte, müsste er als fester Körper aufgetreten sein.

Auch diese Erscheinung erklärt sich aus dem Umstande dass der Syrup, wenn ich ihn in der Kälte mit Natronlauge alkalisch machte und in wässriger Lösung mit Phenylcyanat schüttelte[1]), keine feste Verbindung bildete,

[1]) Bekanntlich hat Paal nachgewiesen, (Ber. Chem. Ges. XXVII Seite 974), dass Phenylcyanat sich mit Amidokörpern schon beim Schütteln in wässriger Lösung vereinigt.

Man wird hierbei an die Schotten-Baumann'sche Reaction mit Benzoylchlorid erinnert. Es ist mir beim Schütteln in

dass aber, sobald aus dem Syrup durch Destillation mit Kali die Base freigemacht wurde, letztere beim Schütteln mit Phenylcyanat in wässriger Lösung sofort den Aethylendiphenyldiharnstoff hervorbrachte, welcher sich aus Aethylendiamin und Phenylcyanat nach folgender Gleichung bildet:

$$C_2H_4(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5NCO =$$

$$\begin{array}{ll} & NH - C_6H_5 \\ O = C< & \\ & NH - CH_2 \\ & \qquad\;\; | \\ & NH - CH_2 \\ O - C & \\ & NH \quad C_6H_5 \end{array}$$

- — -

wässriger Lösung mit Phenylcyanat öfter passirt, dass, wenn die vermuteten Additionsproducte mit Phenylcyanat nicht entstanden, sich Diphenylharnstoff (Schmelzpunkt 235° C.) gebildet hatte, nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NCO + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2.$$

In einem Falle habe ich diesen Harnstoff auch analysirt.

C und H Bestimmung

0,208 gr Substanz lieferten 0,5625 CO_2 und 0,1075 H_2O.

Gefunden:		Berechnet:
C = 73,55 %	$O = C<\begin{array}{l} NHC^6H^5 \\ NHC^6H^5 \end{array}$	C = 73,58 %
H = 5,43 %		H = 5,77 %

Wenn man aber erst einige Übung hat, kann man den wirklichen Gang der Reaction schon äusserlich erkennen.

Diphenylharnstoff bildet sich nämlich erst nach einigen Minuten, indem das flüssige Phenylcyanat sich in eine butterartige Masse und dann erst allmählich in einen festen Körper verwandelt.

Ist hingegen ein Amidokörper vorhanden, mit dem sich Phenylcyanat verbinden kann, so treten beim Schütteln sofort weisse körnige Massen auf.

Ich werde diesen Körper weiter unten näher beschreiben.

Das Aethylendiamin ist also in dem fraglichen Syrup nicht als solches enthalten, sondern wie ich weiter unten Seite 25 bei der näheren Aufklärung der Constitution beschreiben werde, als ein Guanidinderivat.

Da ich also bei der Einwirkung von Salpetersäure das entschwefelte Reactionsproduct nicht krystallinisch erhalten konnte, was mein Hauptbestreben war, so versuchte ich es mit der

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd.

1 gr Base wurde mit 30 ccm schwefelsäurefreier Wasserstoffsuperoxydlösung, die nach dem Verdampfen mehrere Male erneuert wurden, auf dem Wasserbade digerirt. Schliesslich wurde eingedampft, wobei ein dicker Syrup zurückblieb.

Dieser wollte ebensowenig im Exsiccator erstarren, wie die früher erhaltenen Syrupe, mit denen er seinem ganzen Aussehen und Verhalten nach offenbar identisch war. Der Syrup reagirte in wässriger Lösung neutral und gab mit Chlorbaryumlösung einen dicken, weissen Baryumsulfat-Niederschlag.

Es lag also offenbar eine schwefelsaure Base vor. Da dieselbe ebensowenig wie die früheren Syrupe in alkalischer Lösung mit Phenylcyanat reagirte, so versuchte ich die Einwirkung von Natriumpikrat in wässriger Lösung.

In der That erhielt ich durch Zusatz einer solchen einen gelben Niederschlag eines ohne Rückstand verbrennlichen, pikrinsauren Doppelsalzes, welches aus verdünntem Alkohol in schönen Nadeln krystallisirte und

bei 199° C. schmolz. Dasselbe war mir zur Analyse zu wenig, jedoch ich habe es, wie ich im nächstfolgenden Abschnitt zeigen werde, bei der Einwirkung von Brom auf die schwefelhaltige Bahn gewonnen, und durch die dort befindliche Analyse als das Pikrat der gesuchten schwefelfreien Base erkannt.

Ich wende mich jetzt zum Hauptabschnitt dieser Arbeit, nämlich zu der

Einwirkung von Brom auf die schwefelhaltige Base.

1 gr der geschwefelten Base löste ich in 100 ccm Wasser unter Zugabe von einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure.

Hierzu liess ich aus einer Bürette eine Lösung von 4 gr Brom in 300 ccm Wasser unter beständigem Umrühren langsam zufliessen.

Beim Zufliessen der Bromlösung verschwand sofort die Färbung des Broms, ein Beweis, dass alles Brom sofort in Reaction getreten war.

Nachdem 270 ccm der Bromlösung (3,6 gr Brom) verbraucht waren, blieb die Bromfärbung stehen. Kurz vorher zeigte sich eine weissgelbe Trübung, die von Schwefel herrühren mochte. Über Nacht war die Färbung verschwunden.

Der in der Bürette verbliebene Rest 30 ccm = 0,4 gr Brom wurde noch hinzugefügt, wobei eine constante Gelbfärbung eintrat.

Ich begann, dass Ganze auf dem Wasserbade abzudampfen und bemerkte, dass durch die Wärme das ungebundene Brom weiter in Reaction trat.

Ich fügte darauf während des Abdampfens solange Bromwasser hinzu, bis die Gelbfärbung stehen blieb. Im

Ganzen habe ich 450 ccm Bromlösung = 6 gr Brom verbraucht.

Um die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure zu entfernen, setzte ich soviel krystallisirtes Brombaryum (1,496 gr $Ba\,Br_2 + 2\,H_2\,0$) in heissem Wasser gelöst, der zur Hälfte abgedampften, siedenden Flüssigkeit hinzu, als der aus 1 gr der angewandten Base entstandenen Schwefelsäure entsprach.

Den Niederschlag von $Ba\,SO_4$ liess ich über Nacht absetzen. Darauf wurde abfiltrirt.

Das Filtrat erwies sich weder baryum- noch schwefelsäurehaltig, ein Beweis, dass die erwartete Schwefelsäuremenge entsprechend der berechneten Menge Brombaryum vorhanden gewesen war. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne eingedampft.

Wegen der grossen Flüssigkeitsmenge nahm das Eindampfen längere Zeit in Anspruch und ich bemerkte gegen das Ende des Eindampfens eine rote Färbung, welche von überschüssiger, zersetzter Bromwasserstoffsäure herrühren mochte.

Gleichzeitig mit der Färbung wurden prachtvolle Nadeln sichtbar, welche die rote Flüssigkeit durchsetzten.

Es wurde so lange eingedampft, bis der Geruch nach Bromwasserstoffsäure vollkommen geschwunden war. Der Rückstand hatte das Aussehen eines gelbrötlichen Krystallbreies.

Derselbe wurde nun mit kaltem Alkohol vorsichtig behandelt, wobei sich der Alkohol rot färbte. Die zurückgelassenen Krystalle nahmen dabei schneeweisse Farbe an und stellten prachtvolle Nadeln vor.

Das Waschen mit kaltem Alkohol wurde solange wiederholt, bis eine Färbung desselben nicht wieder eintrat.

Der Krystallrückstand wurde nun in warmem Alkohol gelöst und mit Aether daraus gefällt.

Es entstand ein schneeweisser, voluminöser Niederschlag, welcher sich, wie zu erwarten war, als schwefelfrei erwies.

Aus wenig heissem Alkohol konnte der Körper schön krystallisirt erhalten werden. Compactere Krystalle erhält man jedoch, wenn man der concentrirten, warmen alkoholischen Lösung vorsichtig nach und nach einige Tropfen Aether zusetzt. Hierbei entsteht eine schwache Trübung infolge Abscheidung höchst fein verteilter Substanzmolekülchen, die, sich alsbald zu Krystallen zusammenschliessend, die übrige gelöste Substanz rasch zur Krystallisation zwingen.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers blieb bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol constant zwischen $216^0 - 218^0$ C., ein Beweis, dass die Verbindung rein war.

Die Analysen des Körpers ergaben folgende Zahlen;

I. C und H Bestimmung.

0,1886 gr Substanz ergaben 0,1476 gr Kohlensäure und 0,0856 gr Wasser.

Gefunden:

C = 21,31 % H = 5,04 %

II. C und H Bestimmung.

0.2268 gr Substanz ergaben 0,1825 gr Kohlensäure und 0,0987 gr Wasser.

Gefunden:

C = 21,91 % H = 4,8 %

I. N-Bestimmung.

0,173 gr Substanz ergaben 28,45 ccm Stickstoff. Barom. 758 mm. Temp. 11^0 C.

Gefunden: N = 19,6 %.

II. N-Bestimmung.

0,1818 gr Substanz ergaben 30,4 ccm Stickstoff. Barom. 757,5 mm. Temp. 17° C.

Gefunden:

N = 19,43 %.

Brom-Bestimmung.

0,1661 gr Substanz ergaben 0,2094 gr AgBr.

Gefunden:

Br = 53,63 %.

Stellt man die Durchschnittszahlen dieser Analysen zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

C = 21,61 %, H = 4,87 %, N = 19,52 %,
Br = 53,63 %.

Durch Berechnung ergiebt sich aus diesen Daten als einfachste Formel:

$C_8 H_{16} N_6 (H Br)_3$,

Dieselbe hat folgende Procentzahlen:

Berechnet für: $C_8 H_{16} N_6 (HBr)_3$	Gefunden:
C = 21,87 %	C = 21,61 %
H = 4,33 %	H = 4,87 %
N = 19,14 %	N = 19,52 %
Br = 54,66 %	Br = 53,63 %
100,00 %	99,63 %

Zur Gewinnung weiteren Zahlenmaterials analysirte ich auch ein Pikrat, der als bromwasserstoffsaures Salz vorliegenden Base. Dasselbe erhielt ich durch Vermischen der wässrigen Lösung der bromwasserstoffsauren Base mit einer wässrigen Natriumpikratlösung in Gestalt eines gelben Niederschlages, der aus verdünntem Alkohol in schönen Nadeln krystallisirte.

Dieselben schmelzen constant bei 199° C und waren identisch mit dem durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Seite 41 erhaltenen Pikrat.

C und H Bestimmung.

0,2783 gr Substanz ergaben 0,3576 gr Kohlensäure und 0,0849 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_8H_{16}N_6 + 3C_6H_2(OH)(NO_2)_3$
C = 35,04 %	C = 35,3 %
H = 3,38 %	H = 2,83 %

N-Bestimmung.

0,1369 gr Substanz ergaben 27,75 ccm Stickstoff. Barom. 749 mm. Temp. 12° C.

Gefunden:	Berechnet für: $C_8H_{16}N_6 + 3C_6H_2(OH)(NO_2)_3$
N = 23,77 %	N = 23,78 %.

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut auf eine Verbindung der freien Base $C_8H_{16}N_6$ mit 3 Molecülen Pikrinsäure.

Zur weiteren Charakteristik der Base versuchte ich in alkalischer Lösung durch Schütteln mit Phenylcyanat ein Additionsproduct zu erhalten, Leider entstand ein solches nicht, ein Beweis, dass die Base entweder tertiär sein, oder falls sie secundär oder primär, nur sehr schwach basischen Character haben muss.

Der Versuch, die Base aus ihrem HBr-Salz freizumachen, glückte mir mit Hülfe von Kali nicht, weil die entstehende Base sich von dem entstandenen KBr nicht trennen lässt und weil sie beim Destilliren mit Kali zerfällt, wobei als Hauptproduct Aethylendiamin auftritt.

Daher versuchte ich die Reindarstellung der Base mit frisch gefälltem Silberoxyd.

0,09 gr Silbernitrat, mit Natronlauge in feuchtes Silberoxyd übergeführt und gut ausgewaschen, wurden mit 0,76 gr der bromwasserstoffsauren Base, in Wasser gelöst, digerirt.

Das compacte Silberoxyd ging dabei in lockeres Ag Br über, welches sich an der Luft allmählich bräunte. Nach mehreren Stunden wurde vom gebildeten Ag Br abfiltrirt und eingedampft.

Es blieb ein leimartiger Körper zurück, der weder durch Ausfällen mit Aether aus der alkoholischen Lösung, noch durch Trocknen im Exsiccator fest zu erhalten war. Es zeigte dieser Syrup vollständige Analogie mit den Syrupen, welche ich bei den vorigen Oxydationsversuchen erhalten habe. Ein Beweis, dass er die freie Base vorstellt, liegt darin, dass er mit Bromwasserstoffsäure behandelt, in das aus Alkohol umkrystallisirbare, bei 216—218° schmelzende Hydrobromid sehr leicht zurückverwandelt werden konnte.

Die syrupartige Base $C_8H_{16}N_6$ kann sehr leicht entstanden gedacht werden aus der bekannten schwefelhaltigen Base $C_6H_{10}N_4S$ dadurch, dass der Schwefel durch den zweiwertigen Aethylendiamin-Rest

$$\begin{array}{l} CH_2NH- \\ | \\ CH_2NH- \end{array}$$

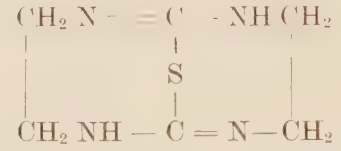
ersetzt ist, nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}N_4S + C_2H_4(NH_2)_2 =$$

$$H_2S + C_6H_{10}N_4 < \begin{array}{l} NH \quad - CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ NH - CH_2 \end{array}$$

$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{C_8H_{16}N_6}$$

Aus den bisher erhaltenen Resultaten geht unzweideutig hervor, dass die von Jaffé und Kühn[1]) aufgestellte Formel:



der Base $C_6H_{10}N_4S$ unzutreffend ist.

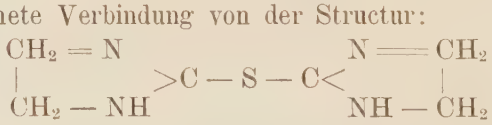
Dieselbe erklärt allerdings sehr schön die Labilität des Schwefelatoms. Sie stellt einen siebengliedrigen Doppelring vor, dessen Unbeständigkeit die leichte Eliminirung des Schwefels erklären könnte, wobei ein stabiles sechsgliedriges Ringsystem entstehen müsste.

Diese Formel steht aber absolut im Widerspruch mit der Thatsache, dass das Schwefelatom bei der Entschweflung durch den Aethylendiamin-Rest ersetzt wird.

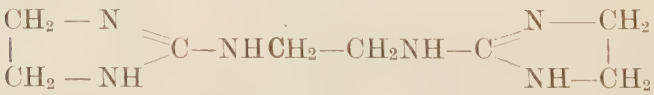
Es bleibt somit von den beiden möglichen Constitutionsformeln, die von Jaffé als

„Dihydroglyoxalinsulfid"

bezeichnete Verbindung von der Structur:



Die erhaltene schwefelfreie Base von der Formel $C_8H_{16}N_6$ erhält somit folgende Structur:



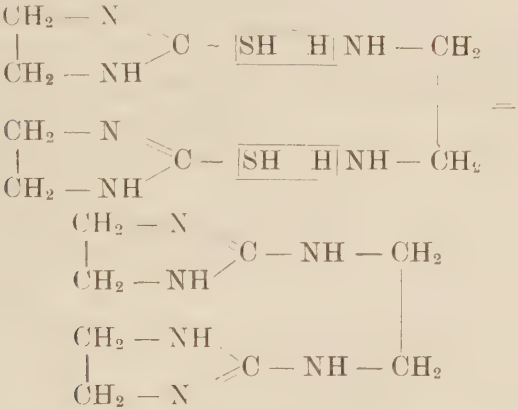
Dieser Körper ist aufzufassen als ein Guanidinderivat des Aethylenthioharnstoffes.

[1]) Ber. XXVII Heft 12 Seite 1663.

Ebenso, wie sich vom gewöhnlichen Thioharnstoff

beim Ersetzen der einwertigen SH-Gruppe durch die Amidogruppe das Guanidin ableitet, so leitet sich aus dem Aethylenthioharnstoff

vorliegende Base ab, indem 2 SH-Gruppen aus 2 Molecülen Aethylenthioharnstoff durch den Aethylendiamin-Rest ersetzt sind:



Ich nenne diesen Körper

„Triaethylendiguanidin".

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, woher bei der Abspaltung des Schwefels durch Bromwasser das Aethylendiamin stammt, welches an Stelle des Schwefels eingetreten ist.

Diese Frage beantwortet sich leicht dadurch, dass ein Teil des Dihydroglyoxalinsulfids durch die entstehende

Bromwasserstoffsäure gespalten wird, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_{10}N_4S + 4H_2O + Br_2 = 2C_2H_4(NH_2)_2 + 2CO_2 + S + 2HBr.$$

In der That habe ich öfter das Auftreten von bromwasserstoffsaurem Aethylendiamin nach der Einwirkung von Brom auf das Sulfid beobachtet, wenn ich das eingedampfte Hydrobromid $C_8H_{16}N_6(HBr)_3$ aus Alkohol umkrystallisiren wollte, wobei bromwasserstoffsaures Aethylendiamin als in heissem Alkohol sehr schwer löslich zurückblieb.

Einwirkung von Benzoylchlorid

auf die Base $C_6H_{10}N_4S$. Schon Jaffé hatte versucht, die Base $C_6H_{10}N_4S$ nach Schotten-Baumann'scher Reaction in alkalischer Lösung zu benzoyliren, jedoch ohne Erfolg.

Deshalb nahm ich die Versuche von neuem auf und zwar nicht in alkalischer, sondern in Pyridinlösung.

0,2 gr Base lösten sich in 25 gr Pyridin, wenn auch schwer, völlig auf. Beim Hinzutügen von Benzoylchlorid fällt das salzsaure Salz der Base nieder. Dieser Umstand verleitete zur Annahme eines Benzoylderivates, welches gelöst im Filtrat sein musste.

Das Filtrat wurde nun eingedampft und als Rückstand blieb ein butterartiger Körper, der nicht erstarren wollte.

Derselbe erwies sich als ein Gemenge von Benzoylchlorid, unveränderter Base und Benzoësäure.

Letztere wurde nach dem Umkrystallisiren durch den Schmelzpunkt identificirt.

Demnach scheint die Base kein Benzoylderivat zu liefern.

Da ich während meiner Arbeit öfter Gelegenheit hatte, die Gegenwart von Aethylendiamin nachzuweisen, so suchte ich nach Derivaten desselben, welche mir in schnell anzufertigender Reaction, den Identitätsnachweis zu liefern, im Stande waren.

Willkommene Agentien hierfür fand ich in dem Phenylcyanat und in der Pikrinsäure.

Bringt man einige Tropfen Phenylcyanat mit einigen Tropfen Aethylendiamin, welches mit wenig Wasser verdünnt werden kann, zusammen, so tritt sofort Gallertbildung ein.

Durch heftiges Schütteln kann man die Gallerte in feste, körnige Portionen überführen.

Durch Waschen mit wenig Alkohol und darauf mit vielem Aether wird der abfiltrirte Niederschlag von etwa noch anhaftendem Phenylcyanat befreit. Aus Alkohol lässt sich der Körper umkrystallisiren.

Man erhält schöne weisse Nadeln, die bei 255° C. glatt schmelzen.

N — Bestimmung

0,1332 gr Substanz ergaben 20,1 ccm Stickstoff. Barom. 768 mm Temp. 15° C.

Gefunden:	Berechnet für:
	$0=C<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCH_2\end{matrix}$
	$0\quad C<\begin{matrix}CH_2\\NH\\NHC_6H_5\end{matrix}$
$N=17,9\%$	$N=18,7\%$

Pikrat des Aethylendiamins.

Lässt man eine kaltgesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung auf Aethylendiamin in Alkohol einwirken so erhält man sofort einen gelben Niederschlag, der aus heissem Alkohol in Blättchen krystallisirt. Sie schmelzen unter Schwärzung bei 299° C.

C und H Bestimmung

0,2469 gr Substanz ergaben 0,298 gr $C0_2$ und 0,0632 gr H_20.

Gefunden:	berechnet für: $C_2H_4(NH_2)_2[C_6H_2(OH)(NO_2)_3]_2$
C = 32,91 %	C = 32,43 %
H = 2,83 %	H = 2,70 %

Über Aethylensenföl.

Den bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin erhaltenen Chloroformrückstand hat Jaffé nicht näher untersucht, offenbar, weil, wie auch ich constatiren muss, der Rückstand zu gering und wegen seiner schmierigen, amorphen Beschaffenheit schwer zu bearbeiten ist.

Alle meine Versuche, das schon lange gesuchte Aethylensenföl in einem reinen, analysenfähigen Zustande zu isoliren, schlugen fehl.

Der Rückstand riecht, namentlich beim Erhitzen, ausgesprochen nach Senföl.

Beim Versuch ihn, selbst im Vacuum, zu destilliren, tritt Verharzung ein.

Lässt man den Chloroformrückstand längere Zeit im Exsiccator stehen, so beobachtet man am Rande des betreffenden Glasschälchens nadelförmige Krystallbildung. Es gelingt jedoch nicht, die Krystalle zu isoliren, da sie

bei leisester Berührung wieder in den schmierigen, amorphen Zustand übergehen.

Benzol löst die Krystalle auf, wobei ein schmieriger Rückstand zurückgelassen wird.

Bei spontaner Verdunstung der Benzollösung kehrt die Krystallbildung nicht wieder, vielmehr bleibt ein schmieriger, gelbbrauner Körper zurück.

Meine Versuche zur Reindarstellung des Senföls gab ich daher auf, zumal Hofmann, wie mir bekannt war, schon im Jahre 1872 trotz vieler Mühe die Vergeblichkeit der Darstellung einsehen musste.

Wohl aber gelang es mir, zu constatiren, dass in dem schmierigen Rückstand Aethylensenföl enthalten war.

Den Nachweis hierfür führte ich folgendermassen:

Den schmierigen Rückstand kochte ich mit Benzo aus, filtrirte und fügte zum Filtrat 0,5 gr (12 Tropfen) Anilin, welches in Benzol gelöst war.

Nach längerem Kochen fiel ein gelblich, weisser fester Körper nieder, der sich in Eisessig schwer löste und daraus umkrystallisirt werden konnte.

Die Krystalle schmolzen bei 193° C. Sie stellten den Aethylendiphenyldithioharnstoff dar, von der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2NH-CS\text{——}NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2NH-CS\text{——}NHC_6H_5 \end{array}$$

Dieser Körper ist schon von Lellmann und Würthner[1]) dargestellt worden, durch Einwirkung von Phenylsenföl auf eine alkoholische Lösung von Aethylendiamin, also auf dem umgekehrten Wege, als wie ich den Körper erhalten habe.

[1]) Annal. 228, 234.

Genannte Forscher geben den Schmelzpunkt genau übereinstimmend mit meinen Beobachtungen bei 193° C. an.

An der Identität meines Harnstoffes mit dem von Lellmann und Würthner ist danach nicht zu zweifeln und somit die Gegenwart von Aethylensenföl bewiesen.

Im Nachstehenden beschreibe ich zur Vervollständigung der Geschichte des Aethylendiamins einige Derivate desselben.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Aethylendiamin. Tetrabenzylaethylendiamin:

$$\begin{array}{l} CH_2N(CH_2C_6H_5)_2 \\ | \\ CH_2N(CH_2C_6H_5)_2 \end{array}$$

3 gr Aethylendiamin wurden in einem Kölbchen mit 6,3 gr Benzylchlorid versetzt.

Nach 12stündigem Stehen schied sich ein Krystallbrei ab, der salzsaures Salz war.

Zur Vollendung der Reaction wurde unter Anwendung von Luftkühlung auf Asbest gekocht.

Das Reactionsproduct, welches fest geworden war, wurde in einem Mörser zerkleinert und mit salzsäurehaltigem Wasser angerührt.

Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Aether wurde die Masse in Wasser möglichst verteilt und mit Natronlauge zersetzt.

Es entstand hierbei ein Körper, der aus Alkohol in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirte und bei 90°—91° C. schmolz.

Der Körper hat baseartigen Character. Sein salzsaures Salz schmilzt bei 203° C. Die reine Base analysirt ergab folgende Zahlen:

C und H-Bestimmung.

0,2043 gr Substanz ergaben 0.6402 gr Kohlensäure und 0,1435 gr Wasser.

Gefunden:	berechnet für:
	$CH_2C_6H_5$
	$CH_2N<$
	$CH_2C_6H_5$
	$CH_2C_6H_5$
	$CH_2N<$
	$CH_2C_6H_5$
C = 85,4 %	C = 85,71 %
H = 7,8 %	H = 7,6 %.

Es hat sich also hierbei das Tetrabenzylderivat gebildet.

N-Bestimmung.

0,2019 gr Substanz ergaben 12,3 ccm Stickstoff. Barom. 755,5 mm. Temp. 16° C.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_2H_4[N(CH_2C_6H_5)_2]_2$
N = 7,08 %	N = 6,66 %.

Die beim ersten Umkrystallisiren der Base zurückgebliebe Mutterlauge ergab eingedampft einen neuen Körper, den ich aber erst weiter unten Seite 38 beschreiben werde.

Obwohl ich bei der Darstellung des bereits identificirten Tetrabenzylaethylendiamin auf die Mono- und Di-derivate fahndete, ist es mir nicht gelungen, auch nur einer dieser Verbindung habhaft zu werden.

Ich liess bei wiederholter Darstellung ohne Anwendung von Wärme die Reaction vor sich gehen und beobachtete nach 24 Stunden die Bildung eines Krystallbreies, der mit Wasser und Salzsäure geschüttelt, sich zum Teil löste.

Das Ungelöste konnte mit Benzol in der Wärme in Lösung gebracht werden. Sämmtliche erhaltenen Producte erwiesen sich jedoch als das beschriebene Tetrabenzylaethylendiamin.

Es erscheint also die Darstellung des secundären Aethylendibenzyldiamin nicht möglich.

Diese Beobachtung stimmt zu meiner Genugthuung mit einer Arbeit überein, welche ich soeben im letzten Hefte (19) der Chemischen Berichte von diesem Jahrgang (1895) finde, wonach es Paul Schneider[1]) trotz vieler Mühe auch nicht gelungen ist, durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodaethyl auf Aethylendiamin die erwarteten secundären Methyl- resp. Aethyl-Derivate zu gewinnen.

Er erhielt, ebenso wie ich, immer nur die tertiäre Verbindung[2]).

Pikrinsaures Tetrabenzyläthylendiamin.

$C_2H_4[N(CH_2C_6H_5)_2]_2 + 2(C_6H_2(OH)_2(NO_2)_3)$.

1 Molecül Tetrabenzylaethylendiamin und 2 Molecüle Pikrinsäure wurden in alkoholischer Lösung zusammengebracht.

Sofort fielen schöne, gelbe Nadeln aus, welche abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurden.

Sie wurden aus Eisessig umkrystallisirt und schmolzen constant bei 198° C.

N-Bestimmung,

0,1036 gr Substanz ergaben 10.8 ccm Stickstoff. Barom. 767 mm. Temper. 16° C.

---

[1]) Ber. XXVIII Seite 3072.

[2]) Weitere Versuche zur Gewinnung eines Dibenzylderivates Seite 41.

Gefunden: Berechnet für:

$C_2H_4[N(CH_2C_6H_5)_2]_2 + 2(C_6H_2(OH)NO_2)3)$.

$N = 12{,}81\,\%$ $N = 12{,}72\,\%$

Bei der

Einwirkung von Oxalsäure auf Tetrabenzyl-äthylendiamin

entstand ein Gemisch, bestehend aus dem einfachen und doppelten Oxalat der Base, aus welchem ich einen reinen Körper nicht isoliren konnte.

Moleculare Mengen wurden in alkoholischer Lösung vereinigt. 1 gr Tetrabenzylaethylendiamin mit 0,5 gr Oxalsäure $+ 2H_2O$. Der Körper krystallisirt erst nach einiger Zeit aus der alkoholischen Lauge.

Der Schmelzpunkt liegt bei 172° C und erhöht sich merkwürdigerweise nicht beim Umkrystallisiren.

C und H Bestimmung

0,2055 g Substanz ergaben 0,5384 gr Kohlensäure und 0,1211 gr Wasser.

Gefunden: Berechnet für das einfache Salz:

$C_2H_4[N(CH_2C_6H_5)_2]_2 + \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$

$C = 71{,}4\,\%$ $C = 75{,}2\,\%$

$H = 6{,}52\,\%$ $H = 6{,}66\,\%$

Berechnet für das doppelte Salz:

$C_2H_4[N(CH_2C_6H_5)_2]_2 + 2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$

$C = 68\,\%$

$H = 6\,\%$

Die gefundenen Zahlen liegen zwischen den Zahlen eines einfachen und doppelten oxalsauren Salzes.

Zweifellos liegt hier ein Gemisch von beiden Oxalaten vor.

Einwirkung von Brom auf Tetrabenzylaethylendiamin.

4,2 gr der Base wurden mit 1,6 gr Brom, beides in Eisesig gelöst, nach und nach versetzt.

Zuerst trat Gelbfärbung ein.

Bei weiterem Zusatz der Bromlösung entstand eine milchige Trübung, bis sich schliesslich ein gelber Niederschlag zeigte. Derselbe krystallisirte aus Eisessig in schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 155° C.

Brom-Bestimmung.

0,3087 gr Substanz ergaben 0,201 gr Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für die zweifach bromirte Base
Br = 27,69%	Br = 27,48%

N-Bestimmung.

0,2352 gr Substanz ergaben 9,8 ccm Stickstoff. Barom. 767,5 mm. Temp. 18,5° C.

Gefunden:	Berechnet für die zweifach bromirte Base
N = 4,86%	N = 4,82%

Der am Anfang dieses Capitels Seite 35 erwähnte, durch Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge erhaltene Körper wurde aus wenig Alkohol zu krystallisiren versucht. Die concentirte Lösung schied über Nacht einen Körper von drusenartiger Krystallbildung ab, der bei 161—162° C. schmolz. Auch dieser Körper zeigte den Character einer Base,

Mit Wasser und etwas Salzsäure gekocht, krystallisirten nach kurzer Zeit prachtvolle Blättchen aus (salzsaures Salz) vom Schmelzpunkt 209° C.

Der Körper lieferte ausserdem in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure ein Pikrat, welches aus Eisessig krystallisirt, bei 206° C schmolz und mit Platinchloridlösung ein Platinat, welches bei 230° C schmolz.

Durch Analyse der reinen Base gelangte ich zu folgenden Zahlen:

C und H Bestimmung.

0,2017 gr Substanz ergaben 0,582 gr Kohlensäure und 0,1328 gr Wasser.

Gefunden:

C = 78,65 %

H = 7,31 %

N-Bestimmung.

0,1874 gr Substanz ergabeu 10,1 ccm Stickstoff. Barom. 745 mm. Temp. 17° C.

Gefunden:

N = 6,15 %

Analyse des Pikrates.

C und H-Bestimmung.

0,4415 gr Substanz lieferten 0,2953 gr Kohlensäure und 0,0579 gr Wasser.

Gefunden:

C = 56,96 %

H = 4,52 %

N-Bestimmung.

0,1031 gr Substanz lieferten 11,05 ccm Stickstoff. Barom. 751,5 mm. Temp, 13° C.

Gefunden: N = 12,56 %

Analyse des salzsauren Salzes.

Cl-Bestimmung.

0,1957 gr Substanz lieferten 0,1395 gr AgCl.

Gefunden:

Cl = 17,64 %

Analyse des Pt-Salzes.

0,1333 gr Substanz lieferten 0,102 gr Platin.

Gefunden:

Pt = 23,54 %

Aus der Elementaranalyse der reinen Base geht hervor, dass der Körper sauerstoffhaltig sein muss und aus den erhaltenen Zahlen lässt sich empirisch die Formel $C_{14}H_{15}NO$ ableiten, deren Procent-Zahlen ich mit den gefundenen Zahlen nebeneinanderstelle.

Berechnet für: $C_{14}H_{15}NO$	Gefunden:
C = 78,87 %	C = 78,63 %
H = 7,04 %	H = 7,31 %
N = 6,57 %	N = 6,15 %

Indessen stimmt die Analyse des Pikrates schlecht überein mit dem Pikrat einer Base $C_{14}H_{15}NO$.

Ebensowenig stimmt der Chlorgehalt des salzsauren Salzes als auch der Platingehalt des Pt-Salzes mit den theoretischen Zahlen der fraglichen Base überein, auch wenn wir uns ihr Molecül verdoppelt und verdreifacht denken.

Zur Aufklärung dieser Frage versuchte ich den Körper von neuem darzustellen.

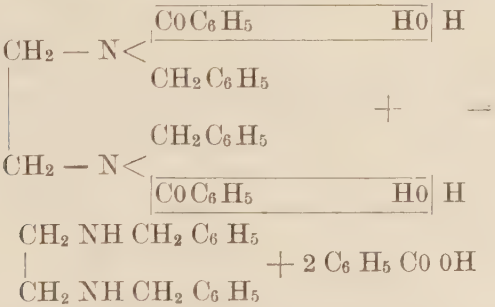
Jedoch alle meine Bemühungen, den Körper auf diese Weise wieder zu gewinnen, waren vergeblich.

Ich glaubte nun auf etwaige Verunreinigungen, die im angewandten Benzylchlorid vorhanden gewesen sein

könnten, den Verdacht der Nebenproductbildug lenken zu müssen und stellte infolge dessen wiederholt Versuche an, sowohl mit neu angeschafftem Benzylchlorid als auch mit etwaigen Verunreinigungen, wie Benzalchlorid und Benzaldehyd. Leider kam ich stets zu negativen Resultaten und musste in Folge der Aussichtslosigkeit auf Wiedererlangung des Körpers auf die Ermittlung dieser interessanten Verbindung verzichten.

Um zu einem Dibenzylaethylendiamin zu gelangen, stellte ich mir zunächst das schon von Hofmann[1]) beschriebene Dibenzoylaethylendiamin dar, welches sehr leicht nach der Schotten-Baumann'schen Reaction in alkalischer Lösung gewonnen werden kann. (Es bildet schöne, weisse, aus Alkohol krystallisirbare Nadeln, welche, wie auch Hofmann angiebt, bei 243° C schmelzen.)

Aus diesem Dibenzoylaethylendiamin hoffte ich durch Erhitzen mit Benzylchlorid das Dibenzyldibenzoylaethylendiamin zu erhalten, aus welch letzterem durch Abspalten der Benzoylgruppen mittelst starker Salzsäure ein Dibenzylaethylendiamin entstehen musste:



Ich erhitzte 2,53 gr Benzylchlorid mit 2,68 gr Dibenzoylaethylendiamin im Einschlussrohr auf 250° drei

[1]) Chem. Ber. 5. 241.

Stunden lang im Ölbade. Im Rohr herrschte wenig Druck. Das etwas schmierige gelbbraune Reactionsproduct wurde zur Entfernung etwa nicht in Reaction getretenen Benzylchlorids mit kaltem Alkohol gewaschen und der gelbliche Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Dabei fiel die angewandte Dibenzoylverbindung in Nadeln vom Schmelzpunkt 243° C heraus in einer Menge, die annähernd der angewandten Menge entsprach, ohne dass ich eine neue Verbindung nachweisen konnte.

Benzylchlorid wirkte also nicht, ein im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,NH\,C0\,C_6\,H_5 \\ | \qquad\qquad + 2\,C_6\,H_5\,CH_2\,Cl = \\ CH_2\,NH\,C0\,C_6\,H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C0\,C_6\,H_5 \\ \qquad\quad N< \\ \qquad\quad / \qquad CH_2\,C_6\,H_5 \\ C_2\,H_4 \qquad\qquad\qquad + 2\,H\,Cl \\ \qquad\quad \backslash \qquad CH_2\,C_6\,H_5 \\ \qquad\quad N< \\ \qquad\quad\quad C0\,C_6\,H_5 \end{array}$$

Es gelang mir demnach auch auf diesem Wege nicht, das gesuchte Dibenzylaethylendiamin zu erhalten.

Einwirkung von Orthonitrobenzylchlorid auf Aethylendiamin.

„Tetranitrotetrabenzylaethylendiamin“

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6\,H_3\,N0_2\,CH_2 \\ C\,H_2\,N< \\ | \qquad\quad C_6\,H_3\,N0_2\,CH_2 \\ | \\ | \qquad\quad C_6\,H_3\,N0_2\,CH_2 \\ C\,H_2\,N< \\ \qquad\quad C_6\,H_3\,N0_2\,CH_2 \end{array}$$

2,5 gr Aethylendiamin wurden mit 6,94 gr Orthonitrobenzylchlorid, welches in Alkohol in der Wärme gelöst worden war, auf Asbest mit Luftkühler gekocht.

Nach einer halben Stunde bemerkte ich die Abscheidung von weissen Nadeln am Boden des Kolbens.

Die Krystalle vermehrten sich zusehends, so dass durch die Anlagerung derselben am Boden des Kolbens ein lästiges Stossen der Flüssigkeit verursacht wurde.

Wie die nachherige Prüfung ergab, waren die weissen Krystalle salzsaures Aethylendiamin.

Nach zehnstündigem Kochen wurde das Ganze eingedampft, mit Wasser und Salzsäure behandelt und der Rückstand abgesogen.

Derselbe war in Alkohol ganz unlöslich, ging aber in Lösung, sobald ich den Alkohol mit Salzsäure sauer machte.

Hieraus krystallisirte der Körper in Blättchen, welche bei 183° C schmolzen.

Derselbe erwies sich nicht, wie ich erwartete, als salzsaures Salz, sondern als das freie Tetranitrotetrabenzylaethylendiamin, wie aus der folgenden Analye hervorgeht.

C und H Bestimmung.

0,2059 gr Substanz lieferten 0,4557 gr Kohlensäure und 0,0895 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_2H_4[N(C_6H_3NO_2CH_2)_2]_2$
C = 60,22 %	C = 60,00 %
H = 4,80 %	H = 4,66 %

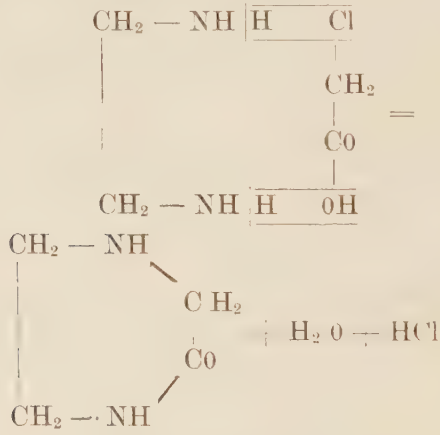
Meine Absicht ging nun dahin. diesen Körper vollständig zu reduciren.

Es hätte dabei eine vierfach primäre und eine zweifach tertiäre Base mit 6 N-Atomen entstehen müssen,

jedoch die Ausbeute des Ausgangskörpers war mir zu gering. (Ich erhielt bei den in oben angeführten Mengen gemachten Versuchen nur höchstens 0,7 gr Ausbeute!)

Einwirkung von Mono-Chloressigsäure auf Aethylendiamin.

Beide Agentien liess ich aufeinander wirken, in der Hoffnung, unter Ringschliessung ein Piperazinderivat zu erhalten nach folgender Gleichung:



Der Körper wäre aufzufassen als ein Ketohexahydropyrazin resp. Ketopiperazin.

Leider ist mir, wie ich vorausschicke, die Isolirung eines solchen Körpers trotz mehrfacher Bemühungen nicht gelungen.

2,82 gr Chloressigsäure mit 1,56 gr Aethylendiamin zusammengeschüttet, zeigten in der Kälte durch starke Erwärmung heftige Reaction.

Das Reactionsproduct war von syrupartiger Consistenz und wurde nach längerem Stehen zu einem kry-

stallinischen Brei. Der Krystallbrei wurde abgesogen und mit Alkohol zuerst, dann mit Aether ausgezogen jedoch beides erfolglos.

Es bestand der Krystallbrei, wie die nähere Untersuchung ergab, ausschliesslich aus salzsaurem Aethylendiamin. Der gesuchte Körper musste sich also in der vom Krystallbrei befreiten Lauge befinden.

Dieselbe reagirte sauer und wurde auf dem Wasserbade einzudampfen versucht. Ein trockner Körper blieb jedoch nicht zurück.

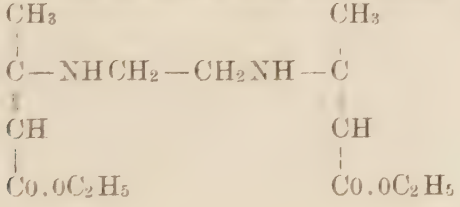
Der Rückstand war eine gummiähnliche Masse, die zur Entfernung etwa noch vorhandener freier Chloressigsäure mit Alkohol in der Wärme ausgezogen wurde.

Selbst nach tagelangem Eindampfen und Aufbewahren im Exsiccator wurde kein fester Körper erhalten.

Wenn der gesuchte Körper in dieser Form vorlag, so musste er mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, mit Hydroxylamin ein Oxim liefern, was ihn zur Analyse geeignet gemacht hätte.

Da dies jedoch nicht der Fall war, musste ich von der Analyse des Gummi's aus dem Grunde Abstand nehmen, weil der Verdacht der Anwesenheit von Spuren salzsauren Aethylendiamins nahe lag, welches von dem Gummi nicht zu trennen war.

Einwirkung von Acetessigester auf Aethylendiamin. „Aethylen²diamido-dicrotonsäureaethylester"



Die ungemeine Reactionsfähigkeit des Acetessigesters zeigt sich auch deutlich bei der Einwirkung desselben auf Aethylendiamin.

Beim Zusammengiessen von 6,5 gr Acetessigester und 3 gr Aethylendiamin trat sofort starke Erwärmung ein.

Die zuerst klare Flüssigkeit trübte sich zusehends stärker, wurde breiartig und erstarrte nach kurzer Zeit völlig. Das Reactionsproduct wurde in Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirte eine Verbindung heraus in Gestalt von prachtvollen Nadeln, die bei 125° C. schmolzen.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in verdünnter heisser Salzsäure. Derselbe hat also baseartigen Character.

Aus der salzsauren Lösung fällt durch Natronlauge ein Körper aus, der sich im Überschuss des Fällungsmittel auflöst.

In concentrirter Salzsäure löst sich der Körper schon in der Kälte und wird aus dieser Lösung durch Natronlauge gefällt ohne sich im Überschuss der letzteren wieder aufzulösen.

In Benzol löst sich die Verbindung, dagegen nicht in Aether.

Elementaranalyse:

C und H Bestimmung

0,2126 gr Substanz lieferten 0,465 gr Kohlensäure und 0,1602 gr Wasser.

Gefunden:	berechnet für: $C_2H_4(NHCH_3C.CHC00C_2H_5)_2$
C = 59,65 %	C = 59,15 %
H = 8,3 %	H = 8,45 %

N-Bestimmung

0,2021 gr Substanz lieferten 17,5 ccm Stickstoff. Barom. 759 mm Temp. 12° C.

Gefunden:	berechnet für: $C_2H_4(NHCH_3C.CHC00C_2H_5)_2$
N 10,29%	N 9,85%

Die Acetessigester reagirte also hier, wie schon sehr häufig beobachtet wurde, in seiner tautomeren Form.

Kocht man den soeben beschriebenen Körper mit alkoholischer Pikrinsäurelösung, so entsteht ein gelber Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt, bei 229° C. schmilzt.

Die Stickstoffbestimmung lieferte Zahlen, die auf das Pikrat des Aethylendiamins stimmen, dessen Schmelzpunkt auch mit dem obigen identisch ist.

N-Bestimmung

0,1444 gr Substanz lieferten 26,15 ccm Stickstoff. Barom. 754 mm Temp. 15,5° C.

Gefunden:	berechnet für: $C_2H_4(NH_2)_2.3C_6H_2(0H)(N0_2)_3$
N = 21,03%	N = 21,62%

Der Crotonsäureester ist also durch Pikrinsäure in seine Componenten gespalten worden.

Versuch den Crotonsäureester zu verseifen.

1 gr dieser Körpers mit 2 gr Kali, beides in Alkohol gelöst, wurde auf dem Wasserbade in einem Kölbchen längere Zeit gekocht.

Die ursprüngliche klare Lösung trübte sich beim Kochen mit Luftkühler und schied einen festen Körper ab.

Nach zwei Stunden wurde das Ganze eingedampft und mit Wasser versetzt, wobei alles in Lösung ging.

Darauf setzte ich vorsichtig Salzsäure hinzu und beobachtete dabei eine stürmische Kohlensäureentwicklung, ohne dass sich ein fester Körper abschied. Der Rückstand wurde mit heissem Alkohol ausgezogen.

Der alkoholische Auszug hinterliess beim Verdunsten unwesentliche Spuren.

Darauf wurde der Kaliumchlorid enthaltende Rückstand in Wasser gelöst und sowohl sauer, wie alkalisch mit Aether ausgeschüttelt.

Beim Verdunsten des Aethers blieben jedoch immer nur minimale Spuren zurück.

Bei einem zweiten, in derselben Weise ausgeführten Versuch wurde nach dem Hinzufügen von Salzsäure eingedampft und der Rückstand mit grob gepulvertem Kali destillirt.

Das erhaltene Destillat war farblos und ölig und zeigte stark basischen Character.

Um das Öl in einen analysenfähigen Zustand überzuführen, behandelte ich es mit Phenylcyanat.

Es entstand aber nur Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 235° C., wie die Analyse zeigt.

C und H Bestimmung.

0,2736 gr Substanz lieferten 0,7351 gr Kohlensäure und 0,1435 gr Wasser.

Gefunden:	berechnet für: $CO(NHC_6H_5)_2$
C = 73,27 %	C = 73,58 %
H = 5,82 %	H = 5,66 %

N-Bestimmung.

0,1147 gr Substanz ergaben 13,75 ccm Stickstoff. Barom. 752 mm Temp. 17° C.

Gefunden:	berechnet für: $CO(NHC_6H_5)_2$
$N = 13{,}86\,\%$	$N = 13{,}2\,\%$

Einwirkung von Brom auf Aethylen β diamido dicrotonsäureaethylester.

1,4 gr der Verbindung und 1,6 gr Brom, beides in Chloroform gelöst, wurden zusammengegeben.

Es trat sofortige Entfärbung der Bromlösung ein. Das Gemisch war milchig trübe geworden.

Setzt man demselben wenig Alkohol zu, so senkt sich sofort ein weisser fester Körper zu Boden, der in Alkohol sehr schwer löslich ist.

Lässt man dagegen die Chloroformlösung spontan verdunsten, so bleibt als Rückstand ein fester Körper mit gleichen Eigenschaften zurück, derselbe ist aber durchtränkt mit gelben, stechend riechenden Öltropfen, auf welche ich weiter unten noch eingehend zurückkomme.

Aus der alkoholischen Lösung wurde der feste Körper durch Aether gefällt.

Ebenso schwer löslich, wie in Alkohol, war der Körper in Benzol und Eisessig. Leicht löslich dagegen war er in Wasser.

Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen, in Ammoniak fast löslichen Niederschlag, ein Beweis für die Gegenwart eines halogen-wasserstoffsauren Salzes.

Aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt zeigte der Körper bei der Schmelzpunktsbestimmung über 300° C. keine Veränderung. Es war, wie die Analyse zeigt, nichts weiter als bromwasserstoffsaures Aethylendiamin.

C und H Bestimmung.

0,1873 gr Substanz lieferten 0,0777 gr Kohlensäure und 0,0769 gr Wasser.

Gefunden:	berechnet für: $C_2H_4(NH_2)_2.2HBr$
C = 11,26 %	C = 10,81 %
H = 4,75 %	H = 4,5 %

N-Bestimmung.

0,2482 gr Substanz lieferten 25,8 ccm Stickstoff. Barom. 760 mm Temp. 13° C.

Gefunden:	berechnet für: $C_2H_4(NH_2)_2.2HBr$
N = 12,25 %	N = 12,61 %

Also auch hierbei war durch Brom die Spaltung des Körpers in seine Componenten eingetreten.

Der durch spontanes Verdunsten der Chloroformlösung hervorgebrachte ölige Körper wurde mit Aether aus dem Rückstand herausgelöst. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das Öl aus einem Siedekölbchen destillirt.

Das Destillat war ein hellgelbes, stechend riechendes, zu Thränen stark reizendes Öl, während eine den Kolben zu drei Viertel anfüllende blasige Kohle zurückblieb.

Das Öl wurde mit Alkohol verdünnt und dazu mit Aether verdünntes Anilin gegossen.

Das gelbliche Gemisch färbte sich nach einiger Zeit dunkelbraun und stiess den widerlichen Isonitrilgeruch aus.

Das Gemisch wurde mit Natronlauge versetzt, mit Wasser verdünnt und mit Aether geschüttelt.

Der gefärbte Aether hinterliess nach dem Verdunsten einen Rückstand, der, aus einem Siedekolben destillirt, bei 167° C. siedete.

Durch den Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers hielt ich die Bildung von Phenylisonitril C_6H_5NC für erwiesen.

Die Bildung dieses Phenylisocyanids erklärt sich durch Einwirkung von Anilin auf Tribromacetessigester, ähnlich wie Chloroform und Trichloressigsäure mit primären Aminen Isonitrile geben.

Dass in der That Tribromacetessigester vorlag, ergab die Reaction mit Eisenchlorid.

Auch hier ist also durch die Bromirung das Molekül der Acetessigesterverbindung zerrissen worden und als gebildete Producte sind, Tribromacetessigester und bromwasserstoffsaures Aethylendiamin hervorgegangen.

Rückblick.

Als wesentliche Punkte sind aus vorliegender Arbeit wohl die folgenden herauszugreifen:

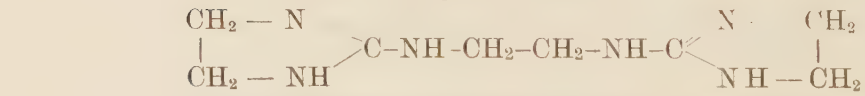
Die Producte bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin sind:

1) salzsaures Aethylendiamin,
2) Aethylenthioharnstoff,
3) eine schwefelhaltige Base $C_6H_{10}N_4S$,
4) Aethylensenföl C_2H_4NCS,
5) Schwefel.

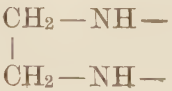
(Siehe Seite 11 vorliegender Arbeit.)

Die Base $C_6H_{10}N_4S$ geht durch Oxydation mit Bromwasser oder mit Wasserstoffsuperoxyd in eine neue Base von der Formel $C_8H_{16}N_6$ über.

Letztere hat folgende Structur:

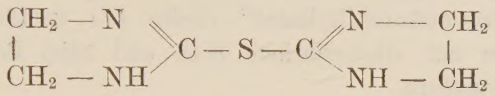


und ist demnach aufzufassen als ein „Triaethylendiguanidin“. Dieselbe leitet sich von obiger Base $C_6H_{10}N_4S$ dadurch ab, dass das Schwefelatom durch den Aethylendiamin-Rest

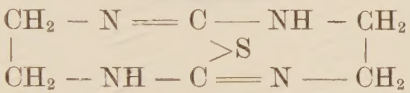


ersetzt wird.

Hierdurch ist zugleich die Structur der schwefelhaltigen Base aufgeklärt:



Dieselbe ist also ein „Dihydroglyoxalinsulfid“ (Siehe Seite 22—30.) Hiermit fällt die von Kühn und Jaffé in den Berichten Jahrgang XXVII Seite 1663 aufgestellte Structurformel



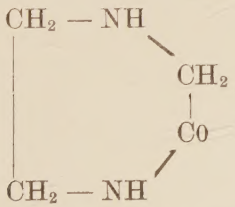
Aethylendiamin giebt mit Benzylchlorid ein Tetrabenzylsubstitutionsproduct. (Seite 34.)

Mono- und Di-substitutionspropucte mit Benzylchlorid sind nicht zu beobachten. (Seite 36.)

Dibenzylaethylendiamin konnte auch durch Benzylirung des Benzoylderivates und nachfolgende Abspaltung der Benzoylgruppen nicht erhalten werden. (Seite 41.)

Orthonitrobenzylchlorid giebt mit Aethylendiamin Tetranitrotetrabenzylaethylendiamin. (Seite 42.)

Chloressigsäure und Aethylendiamin reagiren schon in der Kälte. Das erwartete Hexaketopyrazin



war nicht in analysenfähigen Zustand zu bringen.

Acetessigester wirkt auch schon in der Kälte auf Aethylendiamin. Der entstandene Körper „Aethylen-β-diamidocrotonsäureäthylester“ (Seite 47) zerfällt beim Verseifen mit alkoholischem Kali und beim Behandeln mit Pikrinsäure.